

**KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number: Patent Application No. 01-32952

Date of Application: 12 June 2001

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

19 July 2001

**COMMISSIONER**

1020010032952

2001/7/2

[Document Name] Patent Application

[Application Type] Patent

[Receiver] Commissioner

[Reference No.] 0002

[Filing Date] 2001.06.12

[IPC] H01M

[Title] Organopolysulfide, cathode active material comprising the same and lithium battery employing the cathode active material

[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.

[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee

[Attorney's code] 9-1998-000334-6

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee

[Attorney's code] 9-1999-000227-4

[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] SEUNG, Do Young

[I.D. No.] 580714-1001535

[Zip Code] 449-900

[Address] San 14 Nongseo-ri, Kiheung-eub  
Yongin-city, Kyungki-do

[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] JUNG, Won Cheol

[I.D. No.] 610519-1030410

[Zip Code] 305-380

1020010032952

2001/7/2

[Address] 103-6 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] Do, Chil Hoon  
[I.D. No.] 620707-1810921  
[Zip Code] 641-600  
[Address] P.O. Box 20 Changwon-city, Gyeongsangnam-do  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] MOON, Seong In  
[I.D. No.] 560228-1093114  
[Zip Code] 641-111  
[Address] 6-302 Euna Apt., Gaeum-dong  
Changwon-city, Gyeongsangnam-do  
[Nationality] Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request and examination according to Art. 60 of the Patent Law.

Attorney  
Attorney

Young-pil Lee  
Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	6 Sheet(s)	6,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	8 Claim(s)	365,000 won
[Total]	400,000 won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)\_1 copy

# 대한민국 특허청

## KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 :  
Application Number

특허출원 2001년 제 32952 호  
PATENT-2001-0032952

출원년월일 :  
Date of Application

2001년 06월 12일  
JUN 12, 2001

출원인 :  
Applicant(s)

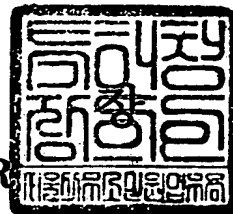
삼성에스디아이 주식회사  
SAMSUNG SDI CO., LTD.



2001      07      19  
          년      월      일

특      허      청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2001.06.12
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	오가노폴리설파이드 , 이를 포함하는 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 전지
【발명의 영문명칭】	Organopolysulfide, cathode active material comprising the same and lithium battery employing the cathode active material
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	승도영
【성명의 영문표기】	SEUNG,Do Young
【주민등록번호】	580714-1001535
【우편번호】	449-900
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 농서리 산14번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정원철
【성명의 영문표기】	JUNG,Won Cheol
【주민등록번호】	610519-1030410

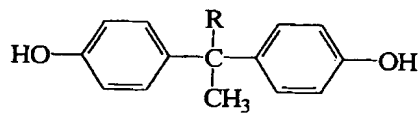
【우편번호】	305-380
【주소】	대전광역시 유성구 문지동 103-6
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도칠훈
【성명의 영문표기】	DO,Chil Hoon
【주민등록번호】	620707-1810921
【우편번호】	641-600
【주소】	경상남도 창원시 창원우체국사서함 20
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문성인
【성명의 영문표기】	MOON,Seong In
【주민등록번호】	560228-1093114
【우편번호】	641-111
【주소】	경상남도 창원시 가음동 은아아파트 6동 302호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	6 면 6,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	8 항 365,000 원
【합계】	400,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물인 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드, 이를 포함하는 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 전지를 개시한다.

<화학식 1>



상기식중, R은 수소 또는 CH<sub>3</sub>이다.

본 발명의 오가노폴리설파이드를 포함하는 캐소드 활물질을 이용하면 전기화학적인 특성이 우수하다. 이러한 오가노폴리설파이드는 캐소드 활물질이외에 잠재적 가황재료로 유용하게 사용가능하다.

## 【대표도】

도 3

**【명세서】****【발명의 명칭】**

오가노폴리설파이드, 이를 포함하는 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 전지{Organopolysulfide, cathode active material comprising the same and lithium battery employing the cathode active material}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 합성에 3에 따라 제조된 오가노폴리설파이드의 열중량 분석 결과를 나타낸 그래프이고,

도 2는 본 발명의 합성에 3에 따라 제조된 오가노폴리설파이드의 질량분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 합성에 3에 따라 제조된 오가노폴리설파이드를 이용한 리튬 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 오가노폴리설파이드, 이를 포함하는 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 오가노폴리설파이드를 채용함으로써 전기화학적인 특성이 우수한 캐소드 활물질과 이를 채용함으로써 성능이 우수한 리튬 전지에 관한 것이다.

<5> 휴대용 기기의 사용이 빠르게 증가함에 따라 고성능 2차전지에 대한 수요가 점점



늘고 있는 추세이다. 그리고 이러한 휴대용 기기의 소형화로 말미암아 경량화 및 고에너지 밀도 특성을 갖는 2차전지에 대한 개발 필요성을 더하게 되었다.

<6> 그런데 종래의 2차전지의 경우, 경량화 및 고용량화에 있어서 어느 정도는 성과를 이룩하였으나, 중금속의 사용에 따른 환경 문제가 수반되어 환경 친화적인 소재를 활용한 2차전지가 절실하게 요구되었다.

<7> 한편, 고용량 전지를 실현하는데 있어 중요한 요소중의 하나는 낮은 등가중량(equivalent weight)을 갖는 전극 활물질을 개발하는 것이 시급한 과제이다. 이 때 전극 활물질은 이온 전도성이 양호해야 하며 산화 및 환원반응에 있어 높은 가역성을 갖고 있어야 한다. 뿐만 아니라, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 우수하고 단가가 저렴하여 재료의 공급성이 충분해야 하며, 독성이 없고 제조하기가 용이해야 한다.

<8> 상술한 특성을 만족시키는 캐소드 활물질로서, 다음과 같은 유기 설퍼 화합물들이 공지되어 있다.

<9> 폴리플러스(Polyplus Battery Company, Inc.)사에서는 유기 설퍼 캐소드 활물질로서  $(R(S)_y)_n$ (여기서 y는 1 내지 6이고, n은 2 내지 20의 수이다)을 개발하였다. 그런데 이 캐소드 활물질을 이용하면 전지의 에너지 밀도는 우수하지만 수명 특성이 불량하다는 문제점이 있다.

<10> 미국 특허 제5,686,201호와 미국 특허 제5,532,077호에 개시된 유기 설퍼 캐소드 활물질들은 에너지 밀도 특성은 우수하나, 싸이클 특성이 나쁘고, 충전시 방전전기용량의 150%를 충전해야 하므로 전기 용량 효율이 약 67%로 낮다.

<11> 몰테크(Moltech Corporation)사에서 개발한 캐소드 활물질로는  $(CS_x)_n$ (여기서 x는

1.7-2.3이고,  $n$ 은 2 내지 20임) 및  $(C_2S_x)_n$ (여기서  $x$ 는 1-10,  $n \geq 2$ 임)가 공지되어 있다(미국 특허 제5,529,860호). 이러한 캐소드 활물질들은 이론적인 비용량(specific capacity)은 높으나 이용률과 산화 및 환원 반응 즉, 충전 및 방전 반응에 대한 가역성이 낮고 전극 부위에 절연성 설퍼 필름을 형성하여 전기화학반응에 참여하는 설퍼의 양이 제한되므로 전기용량 효율이 상대적으로 낮다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 전기화학적 특성이 우수할 뿐만 아니라 충전 및 방전 반응에 대한 가역성이 높은 캐소드 활물질로서 이용가능한 신규한 오가노폴리설파이드 화합물을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 신규한 오가노폴리설파이드 화합물들을 포함하는 캐소드 활물질을 제공하는 것이다.

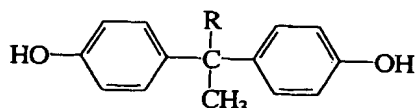
<14> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 캐소드 활물질을 채용함으로써 성능이 우수한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물인 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드를 제공한다.

<16> <화학식 1>>

<17>

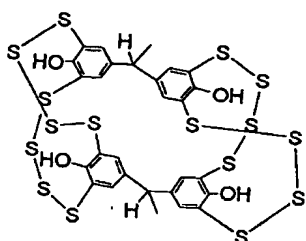


<18> 상기식중, R은 수소 또는 CH<sub>3</sub>이다.

<19> 상기 R이 수소인 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물의 합성식은 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)<sub>n</sub>이고 이는 하기 화학식 2로 표시된다. 그리고, 상기 R이 메틸기인 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물의 합성식이 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)<sub>n</sub>이고, 하기 화학식 3으로 표시된다.

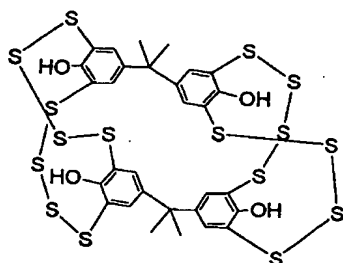
<20> <화학식 2>

<21>



<22> <화학식 3>

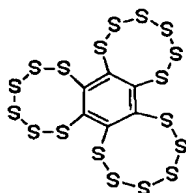
<23>



<24> 본 발명의 첫번째 기술적 과제는 또한, 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드에 의하여 이루어진다.

<25> <화학식 4>

&lt;26&gt;



<27> 상기 화학식 4의 오가노폴리설파이드의 합성식이  $C_6H_{18}$ 이며, 이는 헥사브로모벤젠과 황을 암모니아 존재하에서 반응시킨 결과물이다.

<28> 본 발명의 두번째 기술적 과제는 상기 화학식 2 내지 4의 오가노폴리설파이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질을 제공하는 것이다.

<29> 본 발명의 세번째 기술적 과제는 상기 캐소드 활물질을 채용하고 있는 리튬 전지에 의하여 이루어진다.

<30> 본 발명은, 종래의 2차전지의 캐소드 활물질로서 사용되고 있는 니켈, 코발트 및 망간의 중금속 재료를 비금속의 설파 화합물로 대체함으로써 환경친화성 전지를 만들게 한 것이다.

<31> 설파 화합물은 일반적으로 고용량 활물질로 이용가능하나, 입도 조절이 용이하지 않고 이로 인하여 전기화학적 이용률이 저하된다고 알려져 있다.

<32> 그러나, 본 발명에 따른 오가노폴리설파이드는 전기화학적 이용률이 양호하고, 비용량(specific capacity) 특성이 우수하다.

<33> 종래의 2차전지에서 캐소드 활물질로서  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  또는 이들의 복합 금속 산화물을 사용하는 경우, 전지 전압 범위는 3.5~3.7V이다.

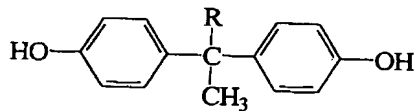
<34> 반면, 캐소드 활물질로서 본 발명에 따른 화학식 2 내지 4의 오가노폴리설파이드를

사용하면 리튬에 대하여 약 2V의 전지 전압을 나타낸다. 2V의 전압은 통상적인 고체 고분자 전해질에 대하여 안정한 전위창(potential window) 범위이므로 대부분의 고체 고분자 전해질이 상기 전압 변화 범위에서 큰 변화없이 적용가능하다.

<35> 본 발명은 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물인 오가노폴리설파이드를 제공한다.

<36> <화학식 1>

<37>

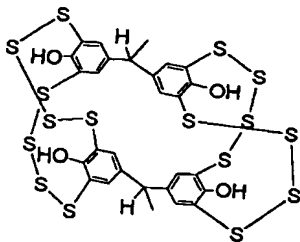


<38> 상기식중, R은 수소 또는 CH<sub>3</sub>이다.

<39> 상기 화학식 1에서 R이 수소인 경우, 이 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물의 합성식은 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)<sub>n</sub>이고, 이는 화학식 2로 표시된다.(여기서, n은 1 또는 2이다)

<40> <화학식 2>

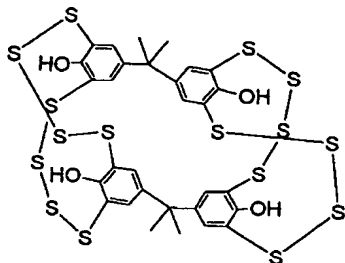
<41>



<42> 그리고 상기 화학식 1에서 R이 메틸기인 경우, 이 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물의 합성식이 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)<sub>n</sub>이고, 화학식 3으로 표시된다(여기서, n은 1 또는 2이다) .

<43> <화학식 3>

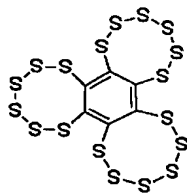
<44>



<45> 또한, 본 발명은 화학식 4로 표시되는 오가노폴리설파이드를 제공하며, 이 화합물은 하기 반응식으로부터 알 수 있듯이 헥사브로모벤젠과 황을 암모니아 존재하에서 반응시킴으로써 제조가능하다.

<46> <화학식 4>

<47>



<48> 상기 오가노폴리설파이드의 합성식이  $C_6S_{18}$ 이다.

<49> 상기 화학식 2 내지 4의 오가노폴리설파이드는 캐소드 활물질로 이용가능하며, 이 밖에도 잠재적 가황재료로 유용하게 사용가능하다.

<50> 본 발명에 따른 리튬 2차전지에서 고체 고분자 전해질은 리튬이온의 전도 매질과 세퍼레이터(격리막)의 기능을 한다.

<51> 이하, 캐소드 활물질로서 상기 화학식 2 내지 4의 오가노폴리설파이드를 채용하고 있는 전지에 대하여 살펴보기로 한다.

<52> 먼저, 캐소드 활물질인 화학식 2 내지 4중 선택된 하나의 오가노폴리설파이드에 도전제, 결합제, 리튬염 및 용매를 부가하고 이를 충분히 혼합하여 캐소드 활물질 조성물을 준비한다. 이어서, 이 캐소드 활물질 조성물을 캐소드 집전체상에 코팅 및 건조하여 캐소드 활물질층을 형성함으로써 캐소드를 제조한다.

<53> 상기 캐소드 활물질 조성물에서 도전제로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙(acetylene black) 또는 기상성장탄소(VGCF, vapor growth carbon fiber)을 사용한다. 상기 도전제의 함량은 캐소드 활물질 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 20 중량부이며, 보다 바람직하게는 13 내지 17 중량부이며, 가장 바람직하게는 15중량부이다. 이 때 도전제의 함량이 20 중량부를 초과하는 경우에는 캐소드 집전체에 활물질 형성용 조성물을 캐스팅하기가 어렵고, 캐소드 활물질의 함량이 상대적으로 감소하는 문제가 있고, 5 중량부 미만인 경우에는 캐소드의 저항이 커서 충방전이 어려운 문제점이 있다.

<54> 그리고 결합제로는 세퍼레이타로 사용되는 고분자 매트릭스 형성용 고분자 수지와 동일한 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 결합제의 구체적인 예로는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-스티렌 터폴리머(Acrylonitrile-Methylmethacrylate-Styrene terpolymer: AMS), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-HFP copolymer), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 셀룰로우스 등이 있고, 결합제의 함량은 캐소드 활물질 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 35 중량부를 사용하며, 보다 바람직하게는 20 내지 32 중량부를 사용한다. 이 때 결합제의 함량이 35 중량부를 초과하는 경우에는 화학식 2 내지 4중에서 선

택된 하나인 캐소드 활물질의 함량이 상대적으로 감소하는 문제가 있고, 10 중량부 미만인 경우에는 리튬 이온의 전도 매질의 함량이 줄어들게 되어 리튬 이온의 전도성이 감소된다. 그 결과, 캐소드의 저항이 커서 충방전이 어려운 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

<55> 상기 캐소드 활물질인 화학식 2 내지 4중 선택된 하나의 화합물의 함량은 캐소드 활물질 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 55 내지 90 중량부이며, 보다 바람직하게는 55 내지 70 중량부이며, 가장 바람직하게는 약 65 중량부이다. 이 때 캐소드 활물질의 함량이 90 중량부를 초과하는 경우에는 도전제, 결합제 및 리튬염의 함량이 상대적으로 부족하여 전자 및 리튬 이온의 전도가 어려워 전극 저항이 증가하고, 충방전이 어려운 점이 있으며, 10 중량부 미만인 경우에는 전극 중 캐소드 활물질의 함량이 상대적으로 적어서 전극의 비용량이 감소하는 문제가 있어 바람직하지 못하다.

<56> 상기 리튬염으로는 유기용매중에서 해리되어 리튬 이온을 내는 리튬 화합물이라면 특별히 제한되지는 않으며, 그 구체적인 예로서 과염소산 리튬(lithium perchlorate,  $\text{LiClO}_4$ ), 사불화붕산 리튬(lithium tetrafluoroborate,  $\text{LiBF}_4$ ), 육불화인산 리튬(lithium hexafluorophosphate,  $\text{LiPF}_6$ ), 삼불화메탄술포산 리튬(lithium trifluoromethanesulfonate,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) 및 리튬비스트리플루오로메탄술포닐아미드(lithium bistrifluoromethanesulfonylamide,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이온성 리튬염을 사용하고 그 함량은 캐소드 활물질 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 4 중량부인 것이 바람직하다. 만약 리튬염의 함량이 4 중량부를 초과하는 경우에는 리튬 이온의 전리효율(ionization efficiency)이 감소하고, 캐소드 제조시 리튬염이 석출되는 문제가 있고, 2 중량부 미만인 경우에는 캐소드 중 리



튴 이온의 농도가 줄어드므로 바람직하지 못하다.

<57>        상기 용매로는 결합제와 리튬염을 용해시킬 수 있고, 캐소드 활물질과 도전제를 분산시킬 수 있으며, 용이하게 휘발할 수 있는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 여기에는 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 헥산, 아세톤 등을 사용한다. 그리고 그 함량은 캐소드 활물질 조성물내의 총 고형분 100 중량부에 대하여 250 내지 730 중량부를 사용하였다. 여기서 용매의 함량이 730 중량부를 초과하는 경우에는 캐소드 활물질 조성물의 점도가 작아져 조성물의 캐스팅 작업이 어렵게 되고, 250 중량부 미만인 경우에는 캐소드 활물질 조성물의 불균질도가 높고 고점도로 인하여 조성물을 캐스팅하기가 어렵게 된다.

<58>        이와 별도로, 애노드 활물질인 리튬 금속이나 리튬 합금을 애노드 집전체상에 롤 프레스하여 애노드 활물질층을 형성함으로써 애노드를 만든다. 이 때 경우에 따라서는 캐소드와 마찬가지로 리튬 금속이나 합금에 도전제, 결합제 등의 첨가제를 추가하는 것도 가능하다.

<59>        상기 캐소드와 애노드사이에 세퍼레이터를 개재한 다음, 이를 순서대로 적층하고, 진공 조건하에서 실링한다. 이어서, 실링된 전지를 에이징함으로써 리튬 2차전지가 완성된다.

<60>        본 발명의 리튬 전지는 특별히 제한되지는 않으나, 특히 세퍼레이터로서 고체 고분자 전해질을 사용하는 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지가 바람직하다.

<61>        상기 고체 고분자 전해질로는 상업적으로 입수가 가능한 다공성 폴리프로필렌(상품명: 셀가드(Celgard) 2500), 다공성 폴리에틸렌 및 다공성 폴리에틸렌-폴리프로필렌 다층막

등에 전해액을 함침시켜 만든 전해질을 사용한다. 이 때 전해액은 리튬염과 유기용매로 구성되며, 리튬염은 캐소드 활물질 형성용 조성물에서 사용하는 리튬염과 동일한 종류를 사용하며, 유기용매로는, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate: PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone), 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate: DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate: DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate: MEC), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 및 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(polyethyleneglycol dimethylether)중에서 선택된 적어도 1종의 용매를 사용한다. 그리고 리튬염과 용매의 함량은 리튬 전지에서 사용하는 통상적인 수준이다.

<62> 또한, 본 발명의 고체 고분자 전해질은 상술한 것 이외에 하기 방법에 따라 제조된 것도 사용가능하다.

<63> 먼저, 고분자 수지, 충전제, 용매 및 리튬염을 혼합하여 고체 고분자 전해질 조성물을 제조한다. 이 조성물을 애노드상에 고체 고분자 전해질 형성용 조성물을 직접적으로 코팅 및 건조하여 고체 고분자 전해질을 얻을 수도 있고, 또는 상기 고체 고분자 전해질 형성용 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅 및 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리된 고체 고분자 전해질 필름을 애노드 상에 라미네이션함으로써 형성할 수 있다. 여기에서 상기 지지체는 고체 고분자 전해질 필름을 지지하는 기능을 갖는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 유리기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 마일라 필름 등이 사용된다.

<64> 상기 고분자 수지는 특별히 한정되지는 않으나, 캐소드의 결합제에 사용되는 물질

들이 모두 사용가능하다. 여기에는 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-스티렌 터폴리머(AMS), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌 코폴리머(VDF-HFP copolymer), 폴리비닐클로라이드(PVC), 셀룰로오즈 등을 사용할 수 있다.

<65>       상기 충전제는 고체 고분자 전해질의 기계적 강도를 향상시켜 주는 역할을 하는 물질로서, 실리카, 카올린, 알루미나, 제올라이트 등이 사용된다. 그리고 충전제의 함량은 고체 고분자 전해질 형성용 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 10 중량부인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5 중량부를 사용한다. 여기에서 충전제의 함량이 2 중량부 미만인 경우에는 고체 고분자 전해질의 이온전도도와 기계적 물성이 저하되고, 충전제의 함량이 10 중량부를 초과하는 경우에는 필름 성막성이 불량하여 바람직하지 못하다.

<66>       또한, 고체 고분자 전해질 형성용 조성물에서 용매는 고분자 수지, 충전제 및 리튬염을 용해 또는 분산시킬 수 있는 물질로서, 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 헥산, 아세톤 등을 사용한다. 그의 함량은 고체 고분자 전해질 형성용 조성물의 고형분 총중량 100 중량부에 대하여 1000 내지 1500 중량부인 것이 바람직하며, 용매의 함량이 1000 중량부 미만인 경우에는 조성물의 분산, 캐스팅 및 막두께의 균일도면에서 문제점이 있으며, 1500 중량부를 초과하는 경우에는 조성물의 캐스팅 작업 및 막 두께 조절이 어렵게 된다.

<67>       상술한 고체 고분자 전해질 형성용 조성물에서 리튬염은 캐소드에 부가하는 리튬염과 동일한 종류를 사용하면 된다. 이의 함량은 고체 고분자 전해질 형성용

조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 15 중량부이다. 여기서 리튬염의 함량이 5 중량부 미만인 경우에는 고체 고분자 전해질의 이온전도도가 낮아지는 문제가 있으며, 15 중량부를 초과하는 경우에는 리튬염의 해리가 어렵게 되고 성막성이 불량하다는 문제점이 있다.

<68> 본 발명에 따른 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에서, 방전과정시 캐소드 활물질인 오가노폴리설퍼아이드 즉, 화학식 2 내지 4중에서 선택된 하나의 오가노폴리설퍼아이드는 애노드 소재인 금속(M)과 반응하여 오가노폴리설퍼아이드내 금속-설퍼 화합물을 형성한다.

<69>  $x/zM + S = Mx/zS$

<70> 즉, 방전과정시 캐소드는 오가노폴리설퍼아이드, 금속, 설퍼 등의 조합물로 이루어지며, 이러한 방전 및 충전 과정은 가역적이다.

<71> 이하, 본 발명을 하기 합성에 및 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<72> 합성에 1. 화학식 2로 표시되는 오가노폴리설퍼아이드의 제조

<73> (1) 4,4'-에틸리덴비스페놀(4,4'-Ethylidenebisphenol)와 SMC의 몰비가 1:4인 경우 . 4,4'-에틸리덴비스페놀(Ethylidenebisphenol)(10mmol, 2.14g)를 MC 40mL에 녹이고 이를 얼음물 배스에서 냉각한 다음, 여기에 4당량의 SMC(40mmol, 3.2mL를 1분간에 걸쳐 부가하였다. 그리고 이 반응에서 발생하는  $Cl_2$ , HCl와 같은 유독 가스를 제거하기 위해 반응 플라스크의 입구에 NaOH 트랩을 부착 및 설치하여 생성되는 유독 가스를 제거하였다.

<74> 교반 초기에는 반응 혼합물이 붉은색으로 변하고, 비스페놀 A처럼 흐려지지 않는

다. 그러나, 얼음 배쓰의 온도를 상온으로 올리고 1시간동안 더 교반하니 반응 혼합물로부터 붉은 침전체가 석출되었다. 7일 경과후에 퍼플-레드(purple-red)의 고체가 생성되었다.

<75>      상기 고체를 여과하고 메틸렌클로라이드로 세척한 다음 여과된 고체를 80℃에서 진공건조하여 자주색 고체를 얻었다. 이 자주색 고체의 녹는점을 측정하였다. 또한 자주색 고체내의 황함량을 원소분석(Elemental Analysis)을 이용하여 측정하였다.

<76>      분석 결과, 상기 자주색 고체는 240℃ 근처에서 약간 변색되며 260℃에서도 녹지않고 자주색으로 유지되었다. 그리고 원소 분석 결과 탄소:수소:산소:황의 비율이 41.8:2.49:5.76:47.3으로 나타났다. 이 결과로 보아  $(C_{14}H_{10}O_2S_8)_n$  비스테트라설파이드(bistetrasulfide)계통으로 예상된다. (n=1 or 2)

<77>      (2) 4,4'-에틸리덴비스페놀(Ethylidenebisphenol)과 SMC의 몰비가 1:8인 경우

<78>      4,4'-에틸리덴비스페놀(4,4'-Ethylidenebisphenol)(10mmol, 2.14g)를 MC 40mL에 녹이고 8당량의 SMC(80mmol, 6.4mL)를 1분간에 걸쳐 얼음물 배쓰에서 부가하였다. 유독 가스를 제거하기 위해 플라스크의 입구에 NaOH 트랩을 부착하여 급격하게 생성되는 유독 가스를 제거하였다.

<79>      상기 반응 혼합물은 교반 초기부터 붉은색으로 변하고 용액이 비스페놀 A(Bisphenol A)처럼 흐려지지는 않았다. 그리고 점차 얼음 배쓰 온도를 상온으로 올리고 교반을 1시간 가량 수행하여도 반응 혼합물로부터 붉은 침전체가 석출되지는 않았다. 4,4'-에틸리덴비스페놀(4,4'-Ethylidenebisphenol)와 SMC의 몰비가 1:4인 경우와 비교하여 침전물이 늦게 생성되었으며, 7일 경과후에 반응을 종료하여 퍼플-레드 고체를 얻었

다. 이렇게 생성된 고체를 여과하고 메틸렌클로라이드로 세척한 후, 이를 80℃에서 진공 건조하여 자주색 고체를 얻었다.

<80> 상기 과정에 따라 얻어진 자주색 고체의 녹는점을 측정하였다,

<81> 측정 결과, 고체의 녹는점은 (1)의 실험과 유사하게 240℃ 근처에서 약간 변색되며 260℃에서도 녹지않고 갈색을 띤 자주색으로 색이 유지되었다.

<82> 한편, 상기 과정에 따라 얻어진 자주색 고체를 원소분석을 이용하여 황함량을 측정하였다.

<83> 측정 결과, 탄소:수소:산소:황의 비율이 38.36:2.17:5.51:51.44로 나타났다. 따라서 원소분석의 실험오차를 감안하면 (1)의 경우와 동일물질인  $(C_{14}H_{10}O_2S_8)_n$  비스테트라설파이드이다( $n=1$  or  $2$ ).

<84> 상기 결과로부터, 화학식 2로 표시되는 오가노폴리설파이드의 녹는점은 260℃ 이상이다. 그리고 이론용량 예상치는 690mAh/g이고(설퍼만 용량에 참여할 경우) 알콜 그룹이 Li를 받아들일 경우는 805mAh/g정도이다.

<85> 합성에 2. 화학식 3으로 표시되는 오가노폴리설파이드의 제조

<86> (1) 비스페놀 A와 SMC의 몰비가 1:4인경우.

<87> 비스페놀 A(10mmol, 2.28g)를 메틸렌클로라이드 40mL에 녹이고 4당량의 SMC(40mmol, 3.2mL)를 1분간에 걸쳐 얼음물 배쓰에서 부가하였다. 반응 혼합물을 1분간 교반시키면, 흰색 고체가 생성되었고 반응 혼합물은 점점 흐려지게(cloudy) 되었다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 점차적으로 상온으로 올리고, 이를 교반하면서 7일간 반응시켰다.

- <88> 7일 경과후에 반응 혼합물에 짙은 노란색(dark yellow)의 고체가 생성되었다. 이 고체를 여과하고 메탄올로 세척해준 다음 여과된 고체를 80℃에서 진공건조하였다. 진공건조로 얻어진 진노랑고체의 녹는점을 측정하였다.
- <89> 측정 결과, 상기 고체의 녹는점은 220℃근처에서 연갈색으로 변색되며 260℃에서도 녹지않고 갈색으로 변색되었다.
- <90> 한편, 상기 고체를 원소분석을 이용하여 화합물내의 황함량을 측정하였다.
- <91> 원소분석결과, 탄소:수소:산소:황의 비율이 42.09:2.91:5.83:47.30으로 나타났다.
- <92> (2) 비스페놀 A와 SMC의 몰비가 1:8인 경우
- <93> SMC의 사용함량이 8당량(80mmol, 6.4mL)으로 변화된 것을 제외하고는, (1)의 경우와 동일한 방법에 따라 반응을 실시하여 진노란색 고체를 얻었다.
- <94> 상기 고체의 녹는점을 측정하였고, 이 진노란색 고체의 녹는점은 220℃근처에서 연갈색으로 변색되며 260℃에서도 녹지않고 갈색으로 변색되었다.
- <95> 한편, 상기 고체를 원소분석을 이용하여 분석한 바에 의하면, 탄소:수소:산소:황의 비율이 39.87:2.75:5.90:55.77이었다. 이러한 원소 분석 결과로부터, 원소분석의 실험 오차를 감안해볼 때, 최종 생성물인  $(C_{15}H_{12}O_2S_8)_n$  비스테트라설파이드( $n=1$  or  $2$ )이다. 이 화학식 3으로 표시되는 오가노폴리설파이드의 이론용량 예상치는 670mAh/g이고(설퍼만 용량에 참여할 경우) 알콜기가 Li를 받아들일 경우는 780mAh/g이다.
- <96> 합성에 3. 화학식 4로 표시되는 오가노폴리설파이드의 제조

- <97> Ti-재질의 500mL 고압반응기에서  $C_6Br_6$ (Hexabromobenzene, 4mmol, 2.206g)와 황원자(Sulfur-atom)(6.4g)을 암모니아(240mL) 존재하에서 100℃, 400rpm으로 24시간동안 반응시켰다.
- <98> 24시간 반응후에 반응 혼합물의 온도를 80℃로 조절한 후 고압반응기의 입구에 튜브를 달아서 반응 혼합물중 암모니아 함유액을 제트-분사 방식으로 메틸렌클로라이드 500mL가 들어있는 1L 둥근플라스크에 옮겼다.
- <99> 이어서, 상기 메틸렌 클로라이드 용액으로부터 암모니아를 완전히 증발시킨 후, 이를 종이 필터가 장착된 캐놀러(cannula)를 이용하여 여과하였다. 이렇게 여과하여 얻어진 고체를 건조하여 열중량분석(TGA)을 실시하였다.
- <100> 그 결과, 상기 고체는 136℃에서 99.00%, 156.43℃에서 98.00%, 183℃에서 95.00%의 잔류물이 존재하고, 300℃에서 25.76%의 잔류물이 존재하였다.
- <101> 한편, 캐놀러를 이용한 여과후 남아있는 붉은색 고체를 메탄올 500mL, 아세톤 250mL로 세척하여 미량의 미반응 설퍼와 암모니아 성분의 부산물을 제거하였다. 이와 같은 과정에 따라 얻어진 적갈색 분말을 진공오븐에서 60℃에서 5시간 건조하여 오가노폴리설퍼아이드 1.07g을 얻었고 이를 원소분석 하였다.
- <102> 원소 분석 결과에 의하면, 질소: 0.68: %, 탄소: 11.56%, 수소: 0.32%, 황: 90.00% 으로 미량의 질소 및 수소 성분이 존재하지만 탄소:황의 무게비율이 11.56:90이므로 탄소는 6개가 존재하므로 황은 18개가 존재한다는 것을 알 수 있었다.
- <103> 화학식 4로 표시되는 오가노폴리설퍼아이드의 예상 이론 용량은 1250mAh/g이며, 합성된 오가노폴리설퍼아이드의 열적 특성 분석 결과 휘발성 성분이 0.52% 이었고 녹는점( $T_m$ )



피크가 116.9℃ 및 122.4℃에서 나타났고, 분해점( $T_d$ ) 피크가 223.3℃ 및 275.9℃에서 온셋(onset)되었으며, 이러한 결과는 도 1에 도시되어 있다,

<104> 한편, 도 2는 합성에 3에 따라 제조된 오가노폴리설파이드의 GC-MASS 분석 결과를 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 상기 오가노폴리설파이드는 8각 링 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

<105> 상기 오가노폴리설파이드를 이용하여 리튬 전지를 구성하여 충방전 시험을 실시하였고, 그 결과는 도 3과 같다. 이 때 충방전 조건은 초기에 0.25C 충전, 0.5C 방전을 하였다.

<106> 도 3을 참조하여, 리튬 전지의 충전용량은 약 675 mAh/g, 0.5C 방전용량 610 mAh/g을 나타냈다.

#### 【발명의 효과】

<107> 이상에서 살펴본 바와 같이, 화학식 2 내지 4의 오가노폴리설파이드는 입도 가공하기가 용이하고 전기화화적인 특성 특히 용량 특성이 우수하며 공기, 습기, 열에 대한 안정성이 우수하다. 이러한 오가노폴리설파이드는 캐소드 활물질로서 채용하면 용량 및 싸이클 특성이 우수한 2V급의 무공해 고에너지 특성을 갖는 리튬 전지 특히 리튬 2차 전지를 개발할 수 있다. 이 리튬 2차 전지는 특히 1.5-1.8V 구동의 차세대 첨단 전자 소자용으로 적합하여 민수용, 군수용, 우주항공용 등의 소형전자기기 분야에 대한 응용성이 넓고 미래지향적이다. 또한 본 발명의 리튬 2차전지는 대용량화 및 고전압화가 가능하므로 전기자동차, 잠수함, 전기전차 등의 고도 무선 전력사용 장비에 적용할 수 있다.

<108> 한편, 화학식 2 내지 4의 오가노폴리설파이드는 상술한 캐소드 활물질이외에 잠재

적 가황재료로도 사용가능하다.

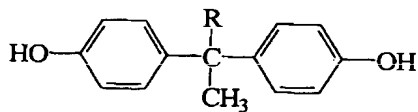
<109>        본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물인 것을 특징으로 하는  
오가노폴리설파이드:

< 화학식 1 >



상기식중, R은 수소 또는 CH<sub>3</sub>이다.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 R이 수소인 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물의 합성식이 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)<sub>n</sub>이고 ,

상기 R이 메틸기인 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물의 합성식이 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)<sub>n</sub>인 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드.

## 【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 R이 수소인 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물이 화학식 2로 표시되고,

상기 R이 메틸기인 화학식 1의 화합물과 설퍼모노클로라이드간의 반응 결과물이 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드.

<화학식 2>

• • •

**【청구항 6】**

제4항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 오가노폴리설파이드가 헥사브로모벤젠과 황을 암모니아 존재하에서 반응시킨 결과물인 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드.

**【청구항 7】**

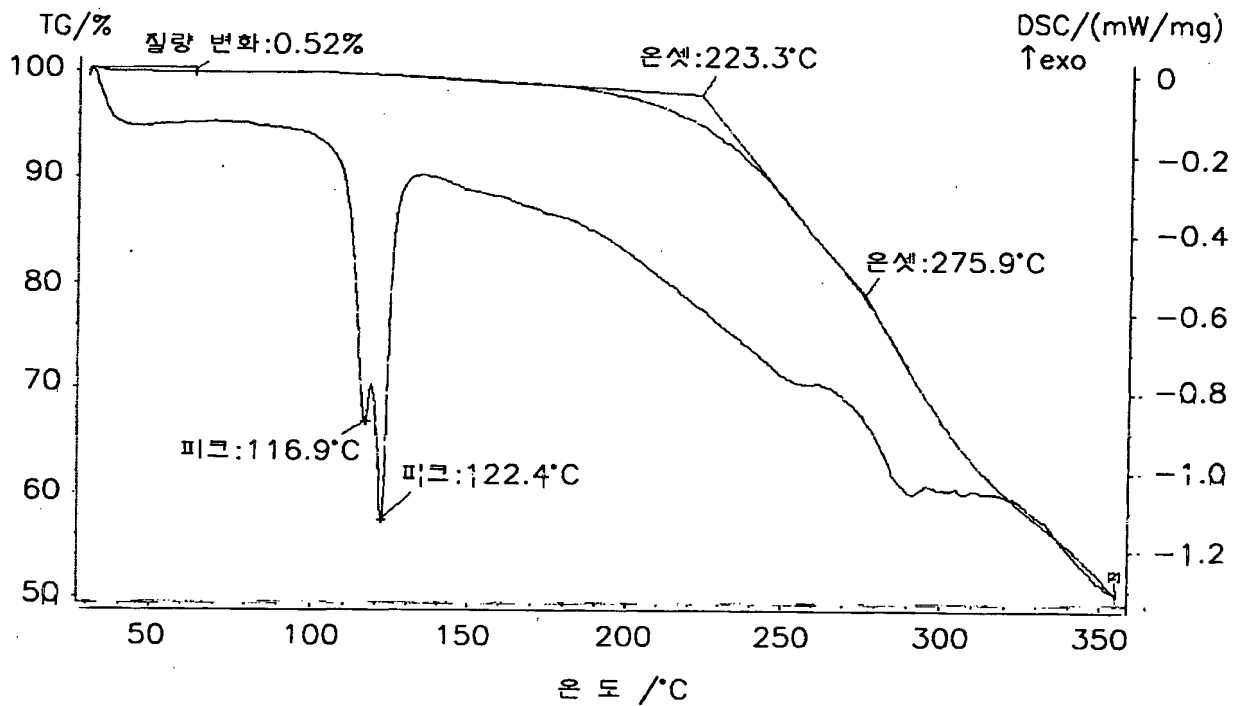
제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 따른 오가노폴리설파이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

**【청구항 8】**

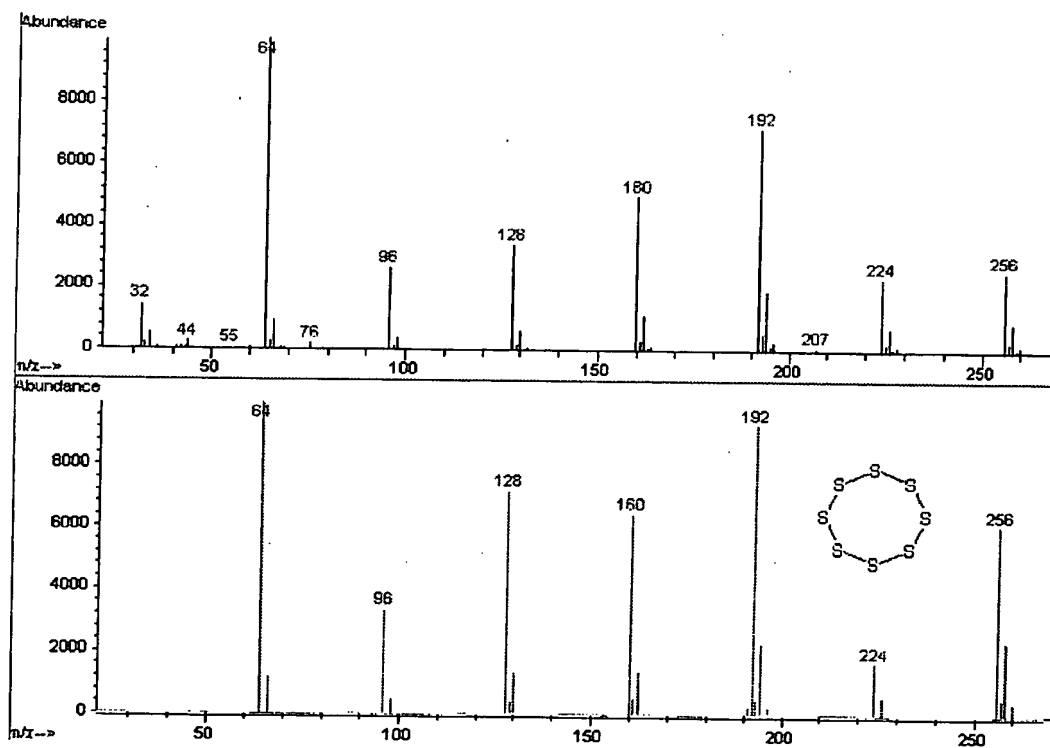
제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 따른 오가노폴리설파이드를 포함하는 캐소드 활물질을 채용하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

